(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3853860号
(P3853860)
(45)発行日　平成18年12月6日(2006.12.6)　(24)登録日　平成18年9月15日(2006.9.15)

(51)Int.Cl.		F I	
C09B 67/20	(2006.01)	C09B 67/20	A
C09B 57/00	(2006.01)	C09B 57/00	Z
C07D 471/04	(2006.01)	C07D 471/04	112X
C07D 487/04	(2006.01)	C07D 487/04	137

請求項の数 7　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平7-263402
(22)出願日　平成7年10月12日(1995.10.12)
(65)公開番号　特開平8-120189
(43)公開日　平成8年5月14日(1996.5.14)
審査請求日　平成14年10月7日(2002.10.7)
(31)優先権主張番号　08/321493
(32)優先日　平成6年10月12日(1994.10.12)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　396023948
チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド
Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｈｏｌｄｉｎｇ　Ｉｎｃ．
スイス国，４０５７　バーゼル，クリベツクシュトラーセ　１４１
(74)代理人　100064447
弁理士　岡部　正夫
(74)代理人　100085176
弁理士　加藤　伸晃
(74)代理人　100106703
弁理士　産形　和央
(74)代理人　100096943
弁理士　臼井　伸一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジアリールジケトピロロピロール顔料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール顔料の製造方法であって、

（ａ）塩形成有効量の塩基と、該塩基を可溶性にするために十分な量の水とを含有するジメチルスルホキシド中にジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールを溶解することによって顔料塩溶液を調製する工程であって、該水性塩基性ジメチルスルホキシドがジメチルスルホキシド１００重量部当たり１０～４０重量部の水を含有している工程；

（ｂ）該顔料塩溶液からジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールを沈殿させて顔料懸濁物を形成する工程；および

（ｃ）該顔料を単離する工程を有することを特徴とする製造方法。

【請求項２】

前記塩基がアルカリ金属水酸化物である請求項１記載の製造方法。

【請求項３】

前記顔料塩溶液中のジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールの濃度が約８～１７重量％であり、かつ前記水性塩基性ジメチルスルホキシドの温度が約５０～８０℃である請求項１記載の製造方法。

【請求項４】

前記顔料塩溶液を、顔料粒子成長抑制剤の存在下または不存在下において、水またはC_1－C_4アルカノールまたはそれらの混合物中に投入することによって前記顔料塩溶液からジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールを沈殿させる請求項１記載の製造方法

。

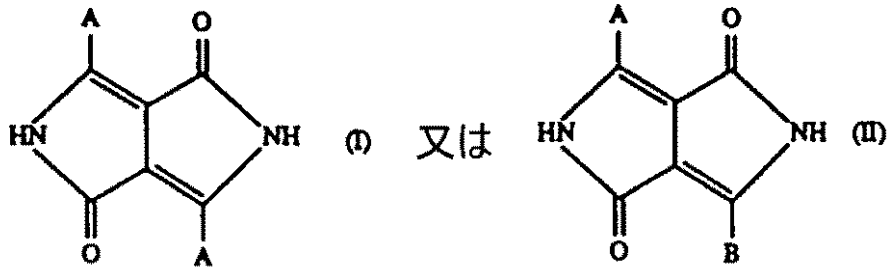
【請求項５】

コンディショニングされた透明顔料を単離する前に、前記顔料懸濁物を１５～３５℃の温度において５分～１０時間攪拌する工程をさらに有する請求項４記載の製造方法。

【請求項６】

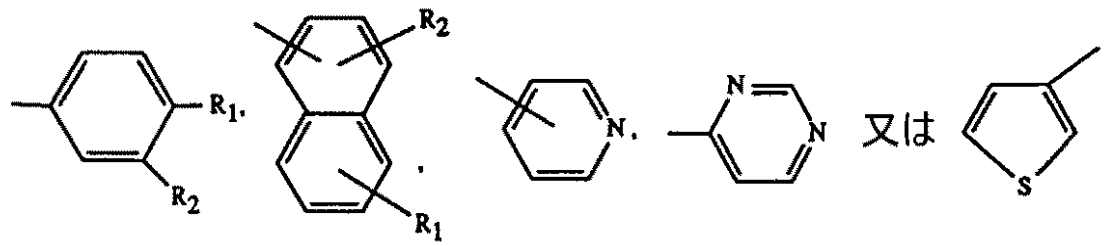
前記顔料が、下記式：

【化１】



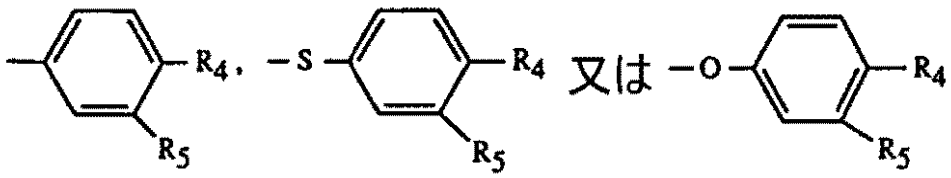
［式中、ＡおよびＢは互いに独立的に下記式：

【化２】



｛式中、R_1およびR_2は互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1－C_5アルキル、C_1－C_5アルコキシ、－SR_3、－$N(R_3)_2$、－CF_3、－ＣＮまたは下記式：

【化３】



（式中、R_3はＣ１－C_5アルキルであり；R_4およびR_5は互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1－C_5アルキル、C_1－C_5アルコキシ、－SR_3または－ＣＮである）の基である｝の基である］のピロロピロールである請求項１記載の製造方法。

【請求項７】

前記顔料塩溶液が、前記ジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールと、沈殿する際に前記ジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールと固溶体を形成する第２の溶解有機顔料とを含んでいる請求項１記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、塩基性ジメチルスルホキシドから、沈殿によってジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール顔料ならびにジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分を含有する顔料固溶体を製造する方法に関する。

【０００２】

ジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール（以下、ＤＰＰと記する）顔料は、その優秀な色度（クロマ）およびその卓越した耐熱性、耐候性のために世界的に重要な顔料のクラスである。ＤＰＰ顔料およびその製造方法は、当該技術分野において公知である。また、ＤＰＰ顔料固溶体も当該技術分野において公知である。

【０００３】

本発明は、ＤＰＰ顔料をコンディショニングするための新規な方法および少なくとも１種のＤＰＰを含有する固溶体の製造方法を提供する。この方法においては、ＤＰＰを塩の形でジメチルスルホキシドに溶解し、そして沈殿させる。

【０００４】

ＤＰＰ顔料の公知コンディショニング方法は、たとえば米国特許第４５７９９４９号および第４９９２１０１号明細書に開示されており、各種の摩砕法、たとえば湿式摩砕、塩基の存在下におけるアルコール中での摩砕および有機溶剤中における再結晶などの工程を含む。ＤＰＰを含有する固溶体の公知の製造方法は、たとえば米国特許第４７８３５４０号明細書に記載されており、有機溶剤中における再結晶、酸性またはアルカリ性沈殿および対応する複数の顔料成分を含有する混合物の強力摩砕などの工程を含む。

【０００５】

本発明の方法は、上記ＤＰＰ顔料または固溶体を、塩基性ジメチルスルホキシド（以下ＤＭＳＯと記する）中の水溶液から沈殿させる点において公知方法とは区別される。本発明の方法は、水性塩基性ＤＭＳＯがＤＰＰ顔料塩を高濃度で、かつ約８０℃以下の温度で溶解することができるという発見に基づいている。ＤＭＳＯは容易に入手可能であり、しかも毒性の最も低い極性有機溶剤の１つであるから、本発明の方法は簡単で経済的であり、かつ特に環境にやさしい方法である。さらに、本方法は、プロセスパラメーターを変更するだけで、優れた性能特性を有する高透明、半透明および／または不透明な顔料を簡単に製造できるので、公知方法より有利である。

【０００６】

本発明は、水性塩基性ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）中の溶液から粗製ＤＰＰ顔料を沈殿させることによって、粗製ＤＰＰ顔料が理想的にコンディショニングされるという驚くべき発見に関する。詳細に記載すれば、本発明は、下記のジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール顔料の製造方法に関する。この方法は、

（ａ）塩形成有効量の塩基と該塩基を可溶化するために十分な量の水とを含有するジメチルスルホキシド中にジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールを溶解することによって顔料塩溶液をつくり、

（ｂ）該顔料塩溶液からジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールを沈殿させて顔料懸濁物を形成し、そして

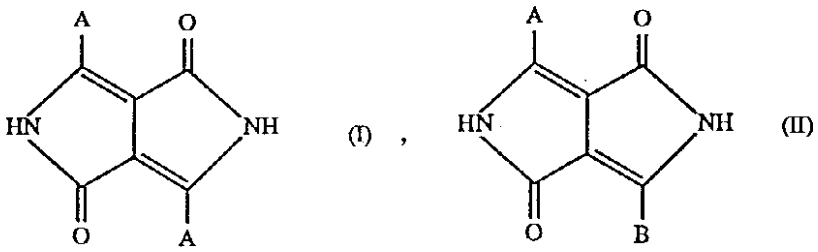
（ｃ）該顔料を単離することを特徴とする。

本明細書において、”ＤＰＰ顔料”とは、ＤＰＰ化合物単独からなる顔料およびＤＰＰ化合物を含有する顔料固溶体の両方を包含する。

【０００７】

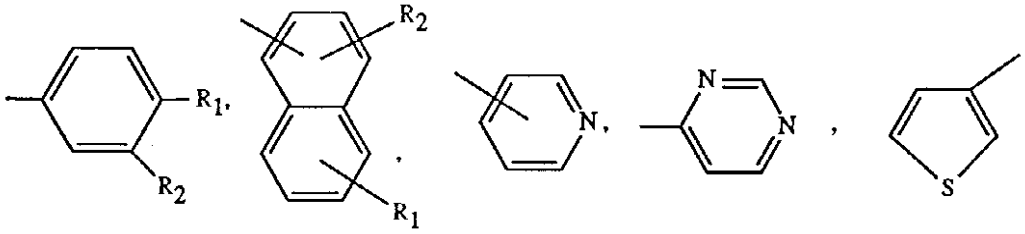
本発明の方法は、下記式のいずれかのジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールを製造するのに特に好適である。

【化６】

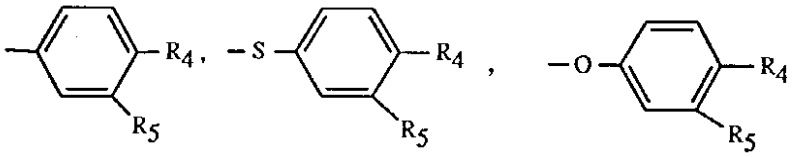


式中、

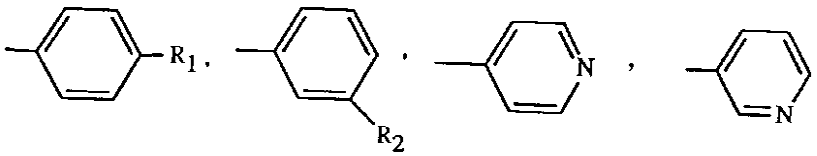
ＡとＢとは互いに独立的に下記式のいずれかの基である
【化７】



（式中、
R_1とR_2とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_5 アルキル、C_1-C_5 アルコキシ、－SR_3、－Ｎ（R_3）$_2$、－ＣＦ$_3$、－ＣＮまたは下記式のいずれかの基である
【化８】



ここにおいて、R_3はＣ$_1$-Ｃ$_4$ アルキルであり、
R_4とR_5とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_5 アルキル、C_1-C_5 アルコキシ、－SR_3または－ＣＮである）。
【０００８】
好ましいジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールは、式Ｉ中の２つの置換基Ａが下記式の基のいずれかと同じ基である式Ｉの化合物である。
【化９】



（式中、
R_1は水素、塩素、臭素、シアノ、メチル、エチル、ｔｅｒｔ－ブチルまたはフェニルであり、
R_2は水素、塩素、メチルまたはシアノである）。
本コンディショニング方法のために特に適当なＤＰＰは以下のものである：
３，６－ジ（４－クロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール，
３，６－ジ（４－tert－ブチルフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール，
３，６－ジ（３－シアノフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール，
３，６－ジ（４－ビフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール，
３，６－ジ（４－メチルフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール，
３、６－ジフェニ－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］－ピロール。
【０００９】
一般に、ＤＭＳＯは塩形成有効量の塩基とその塩基を可溶化するために十分な水とを含有する。
一般に、塩基の塩形成有効量とは、水性塩基性ＤＭＳＯ溶剤中においてＤＰＰを塩の形に変換せしめるために必要な量をいう。特に、ＤＰＰ１モル当たり塩基約２乃至６モルの濃度で、塩基が該水性塩基性ＤＭＳＯ中に存在する。好ましくは、ＤＰＰ１モル当たり、塩

基を２乃至４モル使用する。塩基としては、第四アンモニウム化合物およびアルカリ金属水酸化物が適当である。好ましくは、塩基はアルカリ金属水酸化物、たとえば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである。

【００１０】

通常、塩基は、塩基の水溶液の形でＤＭＳＯに添加される。水の存在は、ＤＭＳＯ中での塩基の溶解性のために必要である。水の必要量は、塩基の種類によって変わる。すなわち、水の有効量は、ＤＰＰを塩の形に変換するためにＤＭＳＯ中において十分量の塩基を可溶化するために必要な量である。一般的にいえば、ＤＭＳＯはＤＭＳＯの１００部当たり約５０部以下の水、たとえばＤＭＳＯの１００部当たり１０乃至４０重量部の水を含有する。塩基の溶解性ために水の存在が必要であるから、たとえばＤＰＰのＤＭＳＯ溶解性塩が直接ＤＭＳＯに添加されてＤＰＰ塩の塩基性ＤＭＳＯ溶液が形成される場合には、水は必要なくなるであろう。

ＤＭＳＯは塩の形のＤＰＰを溶解して、顔料塩溶液を形成することができる。一般に、顔料塩溶液中のＤＰＰ濃度は約５重量％以上である。好ましくは、ＤＰＰの濃度は顔料塩溶液の約８乃至１７重量％である。

好ましい方法においては、顔料塩溶液は、１００℃以下の温度たとえば室温、または好ましくは４０乃至７０℃の温度において粗製ＤＰＰを水性塩基性ＤＭＳＯと混合することによって製造される。この混合物を、好ましくは１００℃以下、最も好ましくは８０℃以下の温度において、顔料塩が完全に溶解するまで撹拌する。

【００１１】

このあと、顔料を顔料塩溶液から、当該技術分野において公知の沈殿法によって、沈殿させて顔料懸濁物を形成させる。たとえば、適当な沈殿法においては、顔料塩溶液が水またはC_1-C_4 アルカノールに投入されるか、または顔料塩溶液にC_1-C_4 アルカノールおよび／または水が添加される。このような沈殿法においては、その水および／またはC_1-C_4 アルカノール中に、塩酸、リン酸または硫酸のごとき鉱酸、または酢酸のごとき有機酸を存在させるのが有利である。コンディショニングされた顔料は、顔料塩溶液内に塩化水素ガスを直接導入することによっても沈殿される。

好ましくは、顔料塩溶液は、水またはC_1-C_4 アルカノール、またはC_1-C_4 アル／水混合物中に投入される。適当なC_1-C_4 アルカノールの例はメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロピルアルコール、ｔｅｒｔ－ブタノールであり、特にメタノールおよびエアタノールが好ましい。水、メタノール、またはメタノール／水混合物中に顔料塩溶液を投入するのが特に適当である。

顔料の種類と上記投入の条件とに応じて、０．００５乃至１．５ミクロンの範囲の粒度を有する顔料が得られる。すなわち、本発明の方法によって、非常に小さい粒度（＜０．０５μｍ）を有する高透明顔料、あるいは大きい粒度（＞０．２μｍ）を有する不透明顔料、さらには中間の粒度を有する顔料が製造される。

【００１２】

一般的にいって、アルコールが沈殿媒体として選択され、そして得られた顔料懸濁物を４０℃またはそれ以上の温度において１乃至２４時間またはそれ以上撹拌した場合にはより不透明な顔料が製造される。

一般的にいって、水性沈殿媒体を使用してより低い温度において製造した場合には、より透明な顔料が得られる。たとえば、沈殿媒体が、水または水５０乃至９５パーセント、好ましくは７０乃至９０パーセントとアルコール５乃至５０パーセント、好ましくは１０乃至３０パーセントとを含有する水／アルコール混合物、ただし好ましくは水単独であり、そして温度が約４０℃またはそれ以下、好ましくは５乃至３５℃である場合には、一般に透明顔料が製造される。

得られる透明顔料の粒度は、粒子熟成工程によって制御される。この工程においては、コンディショニングされた顔料を単離する前に、顔料懸濁物が約１５乃至３５℃の温度において約５分乃至１０時間撹拌される。

【００１３】

特に小さい粒度顔料の場合には、粒度制御の大部分は、沈殿媒体に粒子成長抑制剤を添加することによって実行される。顔料粒子成長抑制剤は、フロキュレーション防止剤として当該技術分野においてよく知られている。一般的にキナクリドンまたはＤＰＰ誘導体、たとえばスルホン酸誘導体、フタルイミドメチル誘導体、イミダゾリルメチル誘導体、ピラゾリルメチル誘導体、Ｎ－（ジアルキルアミノアルキル）スルホン酸アミド誘導体などが適当な顔料粒子成長抑制剤である。このような粒子成長抑制剤は、ある種の条件下においては、結晶相指向剤(crystal phase director)としても働く。

粒子成長抑制剤は、ＤＰＰ顔料の沈殿の前または後、好ましくは前に、対応する顔料の量を基準にして０．０５乃至１５％、好ましくは０．１乃至８％、最も好ましくは０．５乃至５％の量で沈殿媒体に添加される。さらに、粒子成長抑制剤は、フロキュレーションを低減または回避するため、顔料の分散安定性を向上させるため、およびレオロジカル特性に好ましい影響を与えるためにも役立つ。

顔料粒子成長抑制剤は、好ましくはフタルイミドメチルキナクリドン、ピラゾリルメチルキナクリドン、キナクリドンスルホン酸、ジフェニル－ジケトピロロ－［３，４－ｃ］ピロールスルホン酸、または対応する金属塩たとえばアルミニウム塩またはカルシウム塩である。

顔料結晶の熟成が完了した時、そのコンディショニングされた顔料を濾過単離し、プレスケーキを水または有機溶剤、好ましくはメタノールで、次に水で洗い、そして乾燥する。

【００１４】

固溶体を形成しうる溶解顔料の混合物を顔料塩溶液が含有している場合には、本沈殿方法は、ＤＰＰ成分を含有する固溶体顔料、特にＤＰＰ成分を含有する二成分系および三成分系固溶体の製造方法でもある。したがって、本発明は、顔料固溶体がジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールと、沈殿時に該ジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールと固溶体を形成する第二の溶解有機顔料とを含有している上記のごとき固溶体製造方法にも関する。

【００１５】

従って、本発明は、ジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールを含有する固溶体顔料の製造方法にも関し、本発明の方法は

（ａ）塩形成有効量の塩基と該塩基を可溶化するために十分な水とを含有するジメチルスルホキシド中にジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールと第二の有機顔料とを溶解することによって顔料塩溶液をつくり、

（ｂ）該顔料塩溶液から固溶体を沈殿させて固溶体顔料懸濁物を形成し、そして（ｃ）その固溶体顔料を単離する工程を包含する。

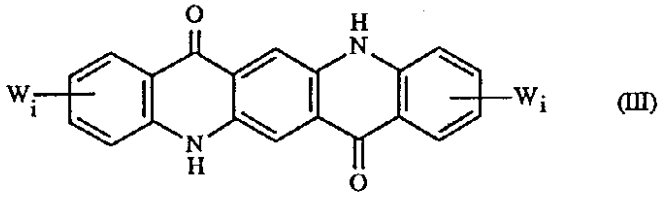
顔料塩溶液の調製、沈殿工程およびＤＰＰ顔料の単離と熟成とについて前記したすべての記載は同じく本固溶体顔料製造方法にも等しく適用される。

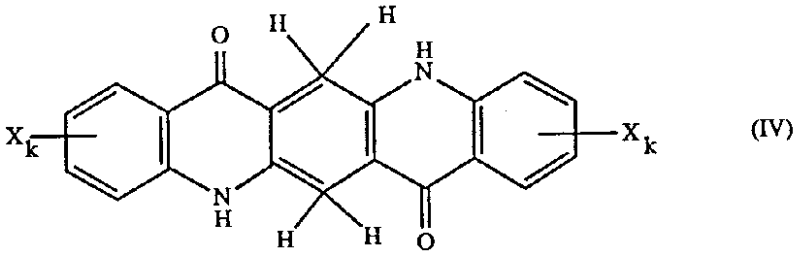
本明細書で”固溶体”というのは、個々の成分のＸ線回折図を合わせたものとは異なるＸ線回折図を有する顔料組成物を意味する。したがって、固溶体という表現には、複数の成分のうちの１つ成分のＸ線回折図を示す”ゲスト－ホスト”固溶体、および個々の成分のＸ線回折図とは異なるＸ線回折図を示す”固体化合物”または”混晶”が含まれる。

【００１６】

本方法によって得られる固溶体顔料は、式（Ｉ）または（II）のＤＰＰ成分と、さらに別の成分として１つまたはそれ以上の、塩基性ＤＭＳＯ中において可溶性塩を形成することができ、そして対応するジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールと顔料固溶体を形成することができる有機顔料とを含有する。たとえば、この固溶体は２種またはそれ以上のジアリールジケトピロロピロール、あるいは別のクラスの顔料たとえばキナクリドン顔料である１つの成分と組み合わされた１つまたはそれ以上のＤＰＰ成分を含有する。好ましい固溶体は、２つまたは３つのＤＰＰを含有するか、または１つまたは２つのＤＰＰと１つのキナクリドン成分とを含有する二成分系または三成分系固溶体である。特に好ましいのは、第２の有機顔料がＤＰＰまたは線状キナクリドンである二成分系固溶体、および２つのＤＰＰ成分と１つのキナクリドン成分とを含有する三成分系固溶体である。

【００１７】
したがって、本発明の１つの実施態様は、（ａ）少なくとも１種の式（１）または（II）のＤＰＰと（ｂ）少なくとも１種の下記式のいずれかの線状キナクリドン化合物とを含有する顔料固溶体を製造するために使用される。
【化１０】


(III)


(IV)

式中、
ＷとＸとは互いに独立的にハロゲン、C_1-C_5 アルキルまたはC_1-C_5 アルコキシであり、
ｉとｋとはゼロ、１または２である。
【００１８】
本方法は、そのジアリールジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールが下記の群：
３，６－ジ（４－クロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
３，６－ジ（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
３，６－ジ（３－シアノフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
３，６－ジ（４－ビフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
３，６－ジ（４－メチルフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
３，６－ジフェニル－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
から選択され、そしてさらに別の１つまたは２つの顔料が下記の群：
３，６－ジ（４－クロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
３，６－ジ（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
３，６－ジ（３－シアノフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
３，６－ジ（４－ビフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
３，６－ジ（４－メチルフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
３，６－ジフェニル－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール、
キナクリドン、
２、９－ジクロロキナクリドン、
２、９－ジメトキシキナクリドン、
２、９－ジメチルキナクリドン
から選択される二成分系または三成分系固溶体の製造に特に適している。
【００１９】
非常に小さい粒度の顔料の溶剤懸濁物は、濾過に極めて長時間を要することは当技術分野で公知である。誠に驚くべきことながら、本発明の方法によって沈殿された顔料は容易に濾過し、洗滌することができる。
ＤＰＰ顔料または顔料固溶体の種類によっては、洗滌工程を改善し、かつまた顔料塩の完

全な加水分解を保証するために、顔料水性プレスケーキを水中または希酸中たとえば希硫酸中または希塩酸中で再度スラリーにするのが有利である。さらに、顔料のレオロジカル特性を改善するために乾燥前にＤＰＰまたは顔料固溶体の水性プレスケーキに、前記したようなフロキュレーション防止剤を水性プレスケーキの形で添加するのが有利である。

【００２０】

最終用途によっては、特定量の組織改良剤を顔料に添加するのが有利である。適当な組織改良剤を特に例示すれば、１８個より少なくない炭素原子を有する脂肪酸、たとえばステアリン酸またはベヘン酸、あるいはこれらの酸のアミドまたは金属塩、好ましくはカルシウム塩またはマグネシウム塩、さらには可塑剤、ワックス、樹脂酸たとえばアビエチン酸またはその金属塩、コロホニウム、アルキルフェノール、脂肪族アルコールたとえばステアリルアルコール、または隣位ジオールたとえばドデカン－１、２－ジオール、および変性コロホニウム／マレエート樹脂、またはフマル酸／コロホニウム樹脂、ポリマー分散剤などである。組織改良剤は、最終生成物を基準にして、好ましくは０．１乃至３０重量％、より好ましくは２乃至１５重量％の量で添加される。

【００２１】

本発明によって製造されたコンディショニングされた顔料および固溶体顔料は、高分子有機材料の着色ための顔料として使用するのに適している。本発明の組成物によって着色されうる高分子有機材料の代表例には以下のものがある。

セルロースエーテルおよびエステル類、たとえばエチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロースまたは酪酸セルロース、天然または合成樹脂たとえば重合樹脂および縮合樹脂、たとえばアミノプラスチック特に尿素／ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン／ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、フェノールプラスチック、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリウレタン、ポリエステル、ゴム、カゼイン、シリコーンおよびシリコーン樹脂など。これらは単体または混合物の形で使用されうる。

上記に例示した高分子有機材料は単独または混合して、プラスチック、溶融物、紡糸液、ワニス、ペイントまたは印刷インクなどの形態で使用されうる。最終用途によっては、本発明の顔料をトナーとして、または調合物の形で使用するのが有利である。本発明の組成物は、被着色高分子有機材料を基準にして、０．１乃至３０重量％の量で使用される。

【００２２】

本発明の顔料を使用する高分子有機材料の着色は、たとえば顔料をそのままで、またはマスターバッチの形で、ロールミル、ミキサーまたは摩砕器を使用して基質材料中に配合することによって実施される。次に、着色された材料を、それ自体公知の方法、たとえばカレンダー加工、モールディング、押出し、コーティング、紡糸、キャスティングまたは射出成形によって所望の最終形状に成形加工される。多くの場合、非脆性成形品を製造するために、あるいは成形品の脆弱性を低減するために、加工前に高分子有機材料に可塑剤を配合するのが望ましい。適当な可塑剤の例はリン酸エステル、フタル酸エステル、セバシン酸エステルである。このような可塑剤は、本組成物をポリマーに配合する前または後に添加することができる。さらに、各種の色を得るために、本発明の組成物のほかに、付加的にフィラーまたは他の色原体成分、たとえば白色顔料、着色顔料または黒色顔料を、任意の量で、高分子有機化合物に添加することもできる。

ワニスおよび印刷インクの着色のためには、高分子有機材料と本発明によって得られた顔料とを、所望によってはフィラー、他の顔料、乾燥剤、可塑剤などの任意添加物と共に、共通の有機溶剤または溶剤混合物の中に微分散するかあるいは溶解する。この方法は、まず各成分を個々に分散または溶解するか、あるいはいくつかの成分を一緒に分散または溶解し、しかるのちにすべての成分を一つに合同させるようにしてもよい。

【００２３】

本発明による方法は簡単で経済的であり、特に環境にやさしい方法である。塩基および溶剤は濾過液から回収して再使用することができる。

自動車用塗料工業における傾向は、パール光沢顔料と組み合わせて高度に透明な有機顔料

を使用することである。たとえば、効果カラーペイントを創出するために、TiO_2およびその他の金属酸化物で雲母をコーティングした顔料が使用されている。本発明の方法によって製造された透明有機顔料と顔料固溶体とは、このような効果カラーペイントに使用するためにきわめて好適である。

本発明の方法は、溶剤ベースまたは水性の自動車用塗料系に使用する高透明、高彩度、耐候性の顔料を製造するのに理想的である。

一般に、本発明の方法によって得られる顔料はすべての顔料用途に適し、そして優れた色着色力、透明性または不透明性、良好な耐光性、耐候性および耐熱性、卓越した色純度および彩度の特徴を示し、さらにプラスチックまたはワニスに配合した場合に優れた分散性を示す。

以下の実施例によって本発明の好ましい実施態様を説明する。実施例中の部は、別途記載のない限り、重量部である。

【００２４】

実施例１Ａ

温度計、撹拌器、冷却器を具備した１リットル容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液５１．３ｇ，水４５ｍｌ、ＤＭＳＯの３００ｍｌを装填する。これに粗製３、６－ジ（４－ジクロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール７０ｇを、４０乃至５０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を７０℃に加熱し、そして７５乃至８０℃において１０分間撹拌する。これによって、ＤＰＰは二カリウム塩の形で完全に溶解する。得られた熱い暗溶液を、１８乃至４０℃のメタノールの２リットル中に投入する。その顔料懸濁物を還流温度に加熱し、そして還流温度において３時間撹拌する。鮮明な赤色の顔料を濾過単離し、ＤＭＳＯがなくなるまでメタノールで洗い、次にｐＨ７．５乃至８．０になるまで水洗し、乾燥する。得られた顔料３、６－ジ（４－クロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールは、不透明、高彩度の赤色マストーンを示し、そしてリソグラフワニスのＡＳＴＭ法Ｄ-387-60 によって得られたリソグラフワニス中においてラブアウト(rubout)するとTiO_2伸展物中において濃い赤色を示した。

実施例１Ｂ

実施例１Ａの操作を繰り返した。ただし、水酸化カリウムの４５％溶液の代わりに水酸化ナトリウムの５０％水溶液３３ｇを使用した。良好な顔料特性を有する高彩度な不透明ＤＰＰ顔料を得た。

【００２５】

実施例２

実施例１Ａの操作を繰り返した。ただし、粗製３、６－ジ（４－ジクロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールの代わりに粗製３、６－ジ（４－メチルフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール６２ｇを使用した。プラスチックに配合して使用した時、良好な熱安定性と高い着色力とを示す高彩度な不透明赤色顔料を得た。

【００２６】

実施例３

温度計、撹拌器、冷却器を具備した５００ｍｌ容のフラスコに、ＤＭＳＯの１１０ｍｌ、水酸化カリウムの４５％水溶液１０．８ｇ，水１０ｍｌを装填する。これに、粗製３、６－ジ（４－ビフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール１７．１ｇを、４０乃至５０℃において加える。この混合物を加熱し、そして７０乃至８０℃において５分間撹拌する。得られた顔料塩の暗溶液を、２０乃至４０℃のメタノール中に投入して顔料を沈殿させる。その顔料懸濁物を還流温度において３時間撹拌し、そのあと濾過する。濾過プレスケーキをメタノールで洗い、次にｐＨ７乃至７．５になるまで水洗し、乾燥する。粉末化顔料は半透明の青赤色のマストーンを示し、そしてリソグラフワニス中のＡＳＴＭ法Ｄ-387-60 によるラブアウトによってTiO_2伸展物中において非常に濃い赤色を呈した。

【００２７】

実施例４

温度計、撹拌器、冷却器を具備した１リットル容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液４１．３ｇ，水４０ml、ＤＭＳＯの３５０mlを装填する。これに、粗製３、６－ジ（４－ビフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール７０ｇを、４０乃至５０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を８０乃至８５℃に加熱し、そして８０乃至８５℃において１０分間撹拌する。得られた顔料塩の暗溶液を、１８乃至２２℃の水２リットル中に投入して顔料を沈殿させ、そして温度を４０℃に上げる。その顔料懸濁物を３５乃至４０℃において２時間撹拌する。顔料を濾過し、pH９になるまで水洗する。沈殿した顔料は粒度が非常に小さいけれども、この顔料懸濁物は容易に濾過、洗浄ができる。この顔料水性プレスケーキをH_2SO_4 の５％水溶液５００ml中に再懸濁し、そして室温において２時間撹拌する。顔料を濾過単離し、pH６．５乃至７．０になるまで水洗し、乾燥する。得られた顔料は透明度の高い、高彩度の栗色を示し、プラスチックまたは塗料に使用した場合に優れた耐久性を示す。

【００２８】

実施例５

温度計、撹拌器、冷却器を具備した１リットル容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液４１．３ｇ，水４０ml、ＤＭＳＯの３５０mlを装填する。これに、粗製３、６－ジ（４－ビフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール７０ｇを、４０乃至５０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を５５乃至５８℃において１０分間撹拌する。得られた顔料塩の暗溶液を、２４乃至２６℃のメタノール２リットル中に投入してＤＰＰを沈殿させ、そして温度を３６℃に上げる。この顔料懸濁物を３０乃至３６℃において１時間撹拌し、そのあと濾過し、pH８．０乃至pH９．０になるまで水洗する。その顔料プレスケーキを硫酸の５％水溶液に再懸濁し、そして室温において２時間撹拌する。顔料を濾過単離し、pH６．５乃至７．０になるまで水洗し、乾燥する。得られた顔料は透明度の高い、高彩度の栗色を呈し、優れた耐候性および熱安定性を有していた。

【００２９】

実施例６

温度計、撹拌器、冷却器を具備した１リットル容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液７３．３ｇ，水６０ml、ＤＭＳＯの３００mlを装填する。これに、粒子成長抑制剤としてのフタルイミドメチルキナクリドンの１．１ｇおよび粗製３、６－ジフェニル－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール７０ｇを、４０乃至５０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を４５乃至５５℃において５分間撹拌する。得られた顔料塩の暗溶液を、２３乃至３３℃の水２リットル中に投入して顔料を沈殿させる。この顔料懸濁物を５分間撹拌した後に濾過する。プレスケーキをpH７．５乃至８．５になるまで水洗し、乾燥して、赤味を帯びた顔料粉末６９．５ｇを得た。得られた顔料は透明度の高い黄赤色を呈し、自動車用塗料に使用した時優れた耐候性を示した。

【００３０】

実施例７

温度計、撹拌器、冷却器を具備した１リットル容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液９４ｇ，水７６ml、ＤＭＳＯの６００mlを装填する。これに粗製３、６－ジ（４－クロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール１２８．４ｇおよび粒子成長抑制剤としてフタルイミドメチルキナクリドン２ｇを、４０乃至６０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を加熱し、そして６０乃至６３℃において５分間撹拌する。得られた顔料塩の熱暗溶液を、水１．４リットルとメタノール６００mlとの混合物中に、１８乃至２２℃において、投入して顔料を沈殿させ、そして温度３２乃至３４℃に上げる。この顔料懸濁物を３０乃至３３℃において１時間撹拌し、次いで水３５０mlとメタノール１５０mlとの混合物で稀釈し、５分間撹拌した後に濾過する。プレスケーキをＤＭＳＯがなくなりpH７乃至８となるまで水洗し、乾燥する。得られた赤色粉末顔料は高透明赤マストーン色を示し、そしてＳＴＭ法Ｄ-387-60 によって得られたリソグラフワニス中においてラブアウトするとTiO_2伸展物中において非常に濃い赤色を示した。

【００３１】

実施例８

温度計、撹拌器、冷却器を具備した１リットル容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液７３．３ｇ，水６０ml、ＤＭＳＯの３００mlを装填する。これに粗製３、６－ジ（４－クロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール７０ｇを、４０乃至５０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を５０乃至５５℃において５分間撹拌する。得られた顔料塩の暗溶液を、２０乃至２３℃の水２リットル中に投入して顔料を沈殿させ、そして温度を３０乃至３３℃に上げる。この顔料懸濁物を約３０℃において７０分間撹拌する。顔料を濾過単離し、pH７．５乃至８．０になるまで水洗し、乾燥する。沈殿工程で生じた顔料粒子の粒度が非常に小さいにもかかわらず、その顔料懸濁物は容認できる速度で容易に濾過し、洗うことができる。乾燥した粉末顔料は高透明度、高彩度の色を示し、自動車用塗料系に配合使用した場合に優れた耐久性を示した。

【００３２】

実施例９

実施例８の操作を繰り返した。ただし粗製３、６－ジ（４－クロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールの代わりに粗製３、６－ジ（３－シアノフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールを使用した。透明度の高いオレンジ色顔料を得た。これは水性または溶剤ベースのインク系に配合使用した場合に、高い光沢、高い色度（クロマ）および優れた耐久性を示した。

【００３３】

実施例１０

温度計、撹拌器、冷却器を具備した５００ml容のフラスコに、ＤＭＳＯの１００ml、水酸化カリウムの４５％水溶液８．９ｇ，水９mlを装填する。これに非置換γ－II- キナクリドン８．５ｇおよび粗製３、６－ジフェニル－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール１．５ｇを、４０乃至５０℃において加える。この混合物を加熱し、そして８０乃至９０℃において５分間撹拌する。得られた顔料塩の深青色溶液を、２０乃至４０℃のメタノール中に投入して顔料を沈殿させる。その顔料懸濁物を還流温度において１時間撹拌し、そのあと濾過する。濾過プレスケーキをメタノールでＤＭＳＯがなくなるまで洗い、次にpH７．０乃至８．０になるまで水洗し、乾燥する。得られた粉末顔料はＤＰＰ顔料のピークを有しないγ－Ｉ－キナクリドンのＸ線回折図を示し、出発物質のγ－II- キナクリドンのＸ線回折図とは異なっていた。すなわち、キナクリドンをホストとするキナクリドン／ＤＰＰ顔料固溶体が形成された。この顔料固溶体は、プラスチックまたはペイントに使用された時に不透明な高彩度の濃い色を呈し、優れた耐候堅牢性を示した。

【００３４】

実施例１１

温度計、撹拌器、冷却器を具備した１リットル容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液５３．４ｇ，水５０ml、ＤＭＳＯの４００mlを装填する。これに非置換キナクリドン顔料５１ｇおよび粗製３、６－ジフェニル－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール９ｇを、４０乃至５０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を８０乃至８５℃まで加熱し、そしてこの温度において５分間撹拌する。得られた顔料塩の暗紫青色溶液を３０乃至３５℃に冷却し、そして２０乃至２３℃の水１．５リットル中に投入して顔料を沈殿させる。この顔料懸濁物を５分間撹拌した後、濾過する。顔料プレスケーキをpH７．５乃至８．５になるまで水洗し、乾燥する。得られた粉末顔料は、自動車用塗料系に配合したところ、透明度の高い中間赤色を呈し、そして優れた耐久性を示した。この顔料は小粒度のγ－キナクリドンの主ピークを有し、ジアリールジケト－ピロロピロール顔料からの検出可能なピークは有していないＸ線回折図を示し、顔料固溶体の形成を明示していた。

【００３５】

実施例１２

温度計、撹拌器、冷却器を具備した１リットル容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液４９．３ｇ，水４５ml、ＤＭＳＯの３５０mlを装填する。これに粗製２、９－ジク

ロロキナクリドン４２ｇ，粗製３、６－ジ（４－クロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール２８ｇおよびフタルイミドメチルキナクリドン１ｇを、４０乃至５０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を加熱し、そして６０乃至６５℃において５分間撹拌する。得られた顔料塩の暗紫色溶液を、１８℃の温度の水２リットル中に投入して顔料を沈殿させ、温度を３０℃に上げる。この顔料懸濁物を２５乃至３０℃において１時間撹拌し、濾過する。濾過は迅速に進行する。プレスケーキをＤＭＳＯがなくなりpH７．０乃至７．５となるまで水洗し、乾燥する。この粉末赤色顔料の電子顕微鏡写真は、平均粒度が０．０５μｍ以下であるような非常に小さい粒子サイズの顔料であることを示した。そのＸ線回折図は、主として２、９－ジクロロキナクリドンの２θ角度におけるピークを示した。この顔料を高い透明度を有し、そしてプラスチックおよびペイントに使用時に青赤色を示した。

【００３６】

実施例１３

温度計、撹拌器、冷却器を具備した５００ml容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液１６．４ｇ，水１５ml、ＤＭＳＯの１３０mlを装填する。これに粗製３、６－ジ（４－クロロフェニル）１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール１０．７ｇおよび粗製３、６－ジ（４－メチルフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール１０．２ｇを、４０乃至５０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を７０℃に加熱し、そして７０乃至７２℃において５分間撹拌する。得られた顔料塩の暗色温溶液を、２０乃至３０℃のメタノールの１２リットル中に投入して顔料を沈殿させる。この顔料懸濁物を１．５時間還流し、そのあと室温に冷却し、濾過する。プレスケーキをＤＭＳＯがなくなるまでメタノールで洗い、次にpH７乃至８になるまで水洗し、乾燥する。得られた赤色粉末顔料固溶体は、２つの出発物質の対応する物理的混合物とは異なるＸ線回折図を示した。この生成物をプラスチックに配合したところ、高彩度の不透明な青赤色を呈し、耐光、耐熱、耐候性が優れていた。

【００３７】

実施例１４

実施例１３の操作を繰り返した。ただし粗製３、６－ジ（４－クロロフェニル）１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール１６．１ｇと粗製３、６－ジ（４－メチルフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール５．１ｇとを使用して、２つの出発物質の対応する物理的混合物とは異なるＸ線回折図を有する顔料固溶体を得た。この固溶体のＸ線回折図は、実施例１３により得られた顔料固溶体のＸ線回折図とも相違していた。塗料またはプラスチックに配合した時に、優れた堅牢性を有する非常に強い不透明な青赤色を示した。

【００３８】

実施例１５

温度計、撹拌器、冷却器を具備した１リットル容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液５５．７ｇ，水５０ml、ＤＭＳＯの３３０mlを装填する。これに３、６－ジ（４－クロロフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール３３．６ｇ，３、６－ジフェニル－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール２２．４ｇおよび２、９－ジメチルキナクリドン１４．０ｇを、４０乃至５０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を６０乃至６５℃に加熱し、そして６０乃至６５℃において５分間撹拌する。得られた顔料塩の黒色熱溶液を、２０乃至３３℃の温度の水１リットル中に投入して顔料を沈殿させる。この顔料懸濁物を２８乃至３３℃において２時間撹拌して濾過する。濾過ケーキをpH７．０乃至８．５となるまで水洗し、乾燥する。この粉末赤色顔料は、ＡＳＴＭ法Ｄ-387-60 の規定に従って得られたリソグラフワニス系中においてラブアウトすると、TiO_2伸展物中において非常に濃い黄赤色を示し、また高透明度の濃い褐赤色のマストーンを示した。

この三成分系顔料固溶体のＸ線回折図は、出発物質の対応する物理的混合物とはまったく相違していた。公知の濃いマゼンタ色の２、９－ジメチルキナクリドンの存在にもかかわ

らず、この固溶体はTiO_2伸展物中において飽和黄赤色を示した。

【００３９】

実施例１６

実施例１５の操作を繰り返した。ただし、２、９－ジメチルキナクリドンの代わりに２、９－ジクロロキナクリドンを使用した。実施例１５において得られた三成分系顔料固溶体と同様なＸ線回折図を有する顔料固溶体を得た。この固溶体をプラスチックおよび塗料に使用した時に、優れた耐候堅牢性を有する非常に強い彩度の黄赤色を示した。

【００４０】

実施例１７

温度計、撹拌器、冷却器を具備した５００ml容のフラスコに、水酸化カリウムの４５％水溶液１６．４ｇ，水１３ml、ＤＭＳＯの１２０mlを装填する。これに粗製３、６－ジ（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロール２４．０ｇを、４０乃至５０℃において、撹拌しながら加える。この混合物を５０乃至５５℃に加熱し、そして５０乃至５５℃において５分間撹拌する。得られた溶液を、２０乃至３０℃の水５５０ml中に投入して顔料を沈殿させる。この顔料懸濁物を２５乃至３０℃において１時間撹拌し、濾過する。プレスケーキをＤＭＳＯがなくなり、pH７乃至８となるまで水洗し、乾燥する。このオレンジ色の粉末顔料は、高透明、高彩度のオレンジ色マストーンを示し、リソグラフワニス中においてＡＳＴＭ法Ｄ-387-60 の規定に従ってラブアウトするとTiO_2伸展物中において濃いオレンジ色を呈した。

【００４１】

実施例１８

ポリ塩化ビニル	６３．０ｇ，
エポキシド化大豆油	３．０ｇ，
バリウム／カドミウム熱安定化剤	２．０ｇ，
ジオクチルフタレート	３２．０ｇ，
実施例１によって製造された顔料	１．０ｇ，

を、ガラスビーカー中において、撹拌棒を用いて混合した。

この混合物を実験室用２本ロールミルで８分間ロールして、厚さ約０．４ｍｍの軟質ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）シートに加工した。圧延温度は１６０℃、ロール速度は２５RPM.そしてフリクションは１：１．２であった。折りたたみ、排出および供給は定常的に実施された。得られた軟質ＰＶＣシートは、高色度（クロマ）の魅力的赤色に着色されており、その熱、光およびマイグレーションに対する堅牢性は優秀であった。

【００４２】

実施例１９

実施例２によって製造された顔料	５ｇ，
立体障害アミン光安定剤	２．５ｇ，
ベンゾトリアゾールＵＶ吸収剤	１．０ｇ，
立体障害フェノール酸化防止剤	１．０ｇ，
亜リン酸塩プロセス安定剤	１．０ｇ，

を、バンバリーミキサーの中において１７５乃至２００RPM の速度で、溶融後３０秒間高密度ポリエチレン１Kgと混合した。溶融され着色されたこの樹脂を、まだ熱くそして展性のあるうちに切断し、造粒機に供給した。得られた顆粒を、BATTENFELD 1000 射出成形機にかけて、滞留時間５分間、サイクル時間３０秒、温度２０５℃、２６０℃、３１５℃において、それぞれチップを製造した。いずれの温度の場合にも、同じような赤色に均質的に着色されたチップを得た。

【００４３】

実施例２０

基質として高密度ポリエチレンの代わりにポリプロピレンを使用して実施例１９の操作を繰り返した。優れた耐熱堅牢性および耐光堅牢性を有する赤色に着色されたチップを得た。

【００４４】

実施例２１

下記組成の混合物２０ｇに、実施例１Ａと１Ｂとによって製造されたＤＰＰの６ｇを攪拌混入した。

芳香族炭化水素（SOLVESSO 150, ESSO社）	５０ｇ，
酪酸ブチル	１５ｇ，
ケトオキシム基剤の均染剤	５ｇ，
メチルイソブチルケトン	２５ｇ，
シリコーン油（SOLVESSO 150中１％）	５ｇ。

完全に分散された後、アクリル樹脂（キシレン／ブタノールの３：１混合物中５１％）４８．３ｇおよびメラミン樹脂２３．７ｇを添加した。このバッチを、水平型ビーズミル中において、剪断力を加えて短時間均質化した。得られた塗料組成物を金属板上にスプレー塗布し、これを１３０℃において３０分間焼付けた。得られた上塗りは、堅牢性の優れた高色度（クロマ）赤色を呈し、このエナメル塗料は良好な流動性および顔料の優れた分散性の特徴を示した。

【００４５】

実施例２２

下記成分をボールミル中において６４時間十分に摩砕混合した。

ポリエステル樹脂、SOLVESSO 150 中６０％	２５．２ｇ，
メラミン樹脂、ブタノール中５５％	２．７ｇ，
セルロースアセトブチラート（キシレン／酢酸ブチル１：２混合物中２５％）	１５．５ｇ，
鉱油／カルボン酸エステルをベースとした触媒	１．１ｇ，
酪酸ブチル	２３．３ｇ，
キシレン	１１．６ｇ，
SOLVESSO 150	１．６ｇ
実施例１１によって製造されたキナクリドン／ジケトピロロピロール固溶体	９．６ｇ。

得られた顔料分散物を、酢酸ブチル／キシレン／SOLVESSO 150混合物（上記と同じ混合比）でドイツ標準規格ＤＩＮ４による粘度が約１８秒（２０℃）となるまで稀釈し、得られた塗料を金属シート上にスプレー塗布し、約４０℃において２分間空気にさらし、この塗層の上にさらに未着色のクリアトップコートを塗布した。４０℃において３０分間空気にさらした後、１３５℃において３０分間焼付けて、優れた堅牢性を有する中間赤色の塗層を得た。

【００４６】

実施例２３

本実施例は、実施例７によって製造された高い透明度のＤＰＰを、自動車用上塗り塗料中のパール光沢雲母顔料を含む混合物中に配合する例を示す。

顔料分散物

非水性分散樹脂（ＮＡＤ－樹脂）８０．０ｇ，分散剤樹脂１７．６ｇ，SOLVESSO 100の７０．４ｇおよび実施例７によって得られたＤＰＰ顔料３２．０ｇを、６４時間ボールミルにかけた。この分散物は０．５の顔料対バインダ比において、顔料１６．０％，固形分４

８．０％を含有する。
安定化樹脂溶液
約３．８リットル（１ガロン）容のジャーに、キシレン１４４．６ｇ，メタノール９０．０ｇ，ＮＡＤ樹脂１３５３．０ｇ，メラミン樹脂７８６．２ｇ，紫外線遮断剤溶液６５．６ｇ，アクリロウレタン樹脂４７１．６ｇおよび触媒溶液８９．０ｇを装填してプロペラ撹拌器を用いて混合する。
雲母調合物
パール光沢二酸化チタンコーティング雲母顔料２５１．１ｇ，ＮＡＤ樹脂３１５．０ｇ，アクリロウレタン樹脂１８０．０ｇを、ガラス容器中において混合する。この雲母顔料は０．５の顔料対バインダ比において、雲母顔料２７．９％，固形分５７．３％を含有する。
塗料調合物（顔料５０部／雲母５０部）
上記の顔料分散物２８．７ｇ、上記雲母調合物１６．５ｇ、アクリロウレタン樹脂６１．０、ＮＡＤ樹脂３．５ｇおよび上記安定化樹脂溶液７０．８ｇを混合し、そしてプライマー処理したアルミ板にスプレー塗布し、次にこの着色ベースコートの上にクリアコート樹脂をスプレー塗布した。これを１０分間環境空気にさらした後、１３０℃において３０分間焼付けた。ユニークな赤色に着色されたコートを得た。このコートは、色が濃く高度の玉虫色効果を示す外観を呈し、優れた耐候性を有していた。
【００４７】
実施例２４
実施例７の顔料の代わりに実施例８の顔料を等価量使用した点を除き実施例２３と同様に実施した。
上記した実施例のほかに、本発明に従って、この実施態様の各種の変更例が可能である。

フロントページの続き

(74)代理人 100091889
弁理士 藤野 育男
(74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
(74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
(74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
(74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
(74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
(74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
(72)発明者 フリドリン ベブラー
アメリカ合衆国, １９７０７ デラウェア, ホッケシン, ステニング ドライヴ ５０９

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開昭６３－０４８２７９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２０１１８９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09B 67/20